

## REFRIGERATOR OIL

**Publication number:** JP2002129177

**Publication date:** 2002-05-09

**Inventor:** TAKIGAWA KATSUYA; TAGAWA KAZUO

**Applicant:** NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

**Classification:**

- **international:** C10M105/38; C10N20/02; C10N30/00; C10N40/30;  
C10M105/00; (IPC1-7): C10M105/38; C10N20/02;  
C10N30/00; C10N40/30

- **european:**

**Application number:** JP20000331259 20001030

**Priority number(s):** JP20000331259 20001030

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002129177

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a refrigerator oil for a difluoromethane refrigerant which exhibits sufficiently high refrigerant compatibility and lubricity even when used together with a difluoromethane refrigerant, and also provide a fluid composition for a refrigerator prepared by using the same. **SOLUTION:** This refrigerator oil contains at least 50 mass% fatty acid esters of pentaerythritol. Fatty acids constituting the esters are characterized in that (a) the sum of contents of 5-6C linear fatty acids and 5-7C branched fatty acids is 10-80 mol%, (b) the content of 8-9C branched fatty acids is 20-90 mol%, and (c) the sum of contents of 5-6C linear fatty acids and 5-9C branched fatty acids is 80-100 mol%. The kinematic viscosity at 40 deg.C of the oil is 40-80 mm<sup>2</sup>/s.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2/8

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-129177

(P2002-129177A)

(43)公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 C 10 M 105/38  
 // C 10 N 20:02  
 30:00  
 40:30

識別記号

F I  
 C 10 M 105/38  
 C 10 N 20:02  
 30:00  
 40:30

マークト(参考)  
 4H104

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全13頁)

(21)出願番号 特願2000-331259(P2000-331259)

(71)出願人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(22)出願日 平成12年10月30日(2000.10.30)

(72)発明者 濑川 克也

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(72)発明者 田川 一生

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

Fターム(参考) 4H104 BB34A EA02A

(54)【発明の名称】 冷凍機油

(57)【要約】

【課題】 ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合であっても、十分に高い冷媒相溶性と十分に高い潤滑性とを有するジフルオロメタン冷媒用冷凍機油、並びにそれを用いた冷凍機用流体組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを冷凍機油全量基準で50質量%以上含有し、前記エステルを構成する前記脂肪酸において、(a)炭素数5~6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5~7の分岐脂肪酸との割合の総和が脂肪酸全量を基準として10~80モル%であり、(b)炭素数8~9の分岐脂肪酸の割合が脂肪酸全量を基準として20~90モル%であり、(c)炭素数5~6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5~9の分岐鎖脂肪酸の割合との総和が脂肪酸全量を基準として80~100モル%であり、且つ40°Cにおける動粘度が40~80mm<sup>2</sup>/sであることを特徴とするものである。

FP05-0045
-00W0 - 1/M
'05.6.14
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを冷凍機油全量基準で50質量%以上含有し、前記エステルを構成する前記脂肪酸が下記(a)～

(c)：

(a) 炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～7の分岐脂肪酸との割合の総和が脂肪酸全量を基準として10～80モル%であること

(b) 炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合が脂肪酸全量を基準として20～90モル%であること

(c) 炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～9の分岐鎖脂肪酸の割合との総和が脂肪酸全量を基準として80～100モル%であることに示す条件を満たすものであり、且つ40°Cにおける動粘度が40～80mm<sup>2</sup>/sであることを特徴とするジフルオロメタン冷媒用冷凍機油。

【請求項2】 請求項1に記載のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有することを特徴とする冷凍機用流体組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機油及び冷凍機用流体組成物に関するものであり、詳しくは、ジフルオロメタン冷媒(HFC-32)用冷凍機油、並びにそれを用いた冷凍機用流体組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】オゾン層破壊問題に関するフロン規制により、冷凍空調機器においてはCFC-11、CFC-12、HCFC-22等の含塩素系フロン(クロロフルオロカーボン、CFC)からHFC-32、HFC-125、HFC-134a等の非塩素含有フロン(ハイドロフルオロカーボン、HFC)への冷媒代替化が進められている。非塩素含有フロン冷媒の使用に際し、従来冷凍機油として使用されてきたナフテン系鉱油やパラフィン系鉱油は冷凍機油の要求性能の一つである冷媒相溶性を満足しないため、これらに代わって、例えば、特表平3-505602号公報や特開平3-128992号公報に開示されているエステル系油の適用が検討されている。

【0003】また、近年、地球温暖化問題から、HFC冷媒のうちのいくつかはその使用が規制される方向にある。そこで、HFC冷媒の中でも地球温暖化係数が低く冷凍効率の高いジフルオロメタン冷媒(HFC-32)が注目されつつある。

【0004】ところで、冷凍機器の冷媒循環サイクルにおいては、通常、冷媒圧縮機を潤滑する冷凍機油が冷媒とともにサイクル内を循環するため、冷凍機油には冷媒との相溶性が要求される。しかしながら、HFC冷媒用として従来より使用されている冷凍機油をジフルオロメタン冷媒とともに用いると、冷媒と冷凍機油との十分な

相溶性が得られず、冷媒圧縮機から吐出された冷凍機油がサイクル内に滞留しやすくなり、その結果、冷媒圧縮機内の冷凍機油量が低下して潤滑不良を起こしたり、キャピラリ等の膨張機構を閉塞するといった問題を生じる。

【0005】そこで、かかる現象を回避すべく、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の開発が進められており、例えば、特開平6-17073号公報や特開平10-298572号公報に開示されているようなエステル系冷凍機油が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のエステル系冷凍機油を用いた場合、ジフルオロメタン冷媒との相溶性は改善されるものの、ジフルオロメタン冷媒存在下において十分な潤滑性を得ることはできず、これらの冷凍機油は実用に供し得るものとしては未だ十分なものではなかった。

【0007】本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合であっても、十分に高い冷媒相溶性と十分に高い潤滑性とを有するジフルオロメタン冷媒用冷凍機油、並びにそれを用いた冷凍機用流体組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを特定量含有し、そのエステルを構成する脂肪酸の組成が特定の条件を満たし、且つ40°Cにおける動粘度が特定の範囲内にある冷凍機油を用いることによって上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明のジフルオロメタン用冷凍機油は、ペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを冷凍機油全量基準で50質量%以上含有し、前記エステルを構成する前記脂肪酸が下記(a)～(c)：

(a) 炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～7の分岐脂肪酸との割合の総和が脂肪酸全量を基準として10～80モル%であること

(b) 炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合が脂肪酸全量を基準として20～90モル%であること

(c) 炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～9の分岐鎖脂肪酸の割合との総和が脂肪酸全量を基準として80～100モル%であること  
に示す条件を満たすものであり、且つ40°Cにおける動粘度が40～80mm<sup>2</sup>/sであることを特徴とするものである。

【0010】また、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有することを特徴とするものである。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0012】本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステル（以下、場合により「ペンタエリスリトール脂肪酸エステル」という）を冷凍機油全量基準で50質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上含有するものである。本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、後述するようにペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外の基油や添加剤を含有してもよいが、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルが60質量%未満であると、潤滑性と相溶性とを高水準で両立することができなくなる。なお、本発明にかかるペンタエリスリトール脂肪酸エステルとは、ペンタエリスリトールの全ての水酸基がエステル化された完全エステルと、ペンタエリスリトールの水酸基の一部がエステル化せずに残っている部分エステルと、完全エステルと部分エステルとの混合物と、を包含するものであるが、完全エステルであることが好ましい。

【0013】本発明にかかるペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸は、下記（a）～（c）：

（a）炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～7の分岐脂肪酸の割合との総和が脂肪酸全量を基準として10～80モル%であること

（b）炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合が脂肪酸全量を基準として20～90モル%であること

（c）炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～9の分岐鎖脂肪酸の割合との総和が脂肪酸全量を基準として80～100モル%であること

に示す条件を満たすものである。

【0014】すなわち、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸のうち、炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～7の分岐脂肪酸の割合との総和は、上記条件（a）に示す通り脂肪酸全量を基準として10モル%以上であることが必要であり、好ましくは15モル%以上であり、より好ましくは20モル%以上である。炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～7の分岐脂肪酸の割合との総和が10モル%未満であると、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性とが高水準で両立されにくくなる。

【0015】また、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸のうち、炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～7の分岐脂肪酸の割合との総和は、上記条件（a）に示す通り脂肪酸全量を基準として80モル%以下であることが必要であり、好ましくは75モル%以下であり、より好ましくは70モル%以下である。炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～7の分岐脂肪酸の割合との総和が80モル%を超えると、ジ

フルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が不十分となる。

【0016】さらに、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸のうち、炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合は、上記条件（b）に示す通り脂肪酸全量を基準として20モル%以上であることが必要であり、好ましくは25モル%以上であり、より好ましくは30モル%以上である。炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合が20モル%未満であると、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性とが高水準で両立されにくくなる。

【0017】さらにまた、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する酸成分のうち、炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合は、上記条件（b）に示す通り脂肪酸全量を基準として90モル%以下であることが必要であり、好ましくは85モル%以下であり、より好ましくは80モル%以下である。炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合が90モル%を超えると、ジフルオロメタン冷媒との相溶性が不十分となる。

【0018】さらにまた、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸のうち、炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合との総和は、上記条件（c）に示す通り脂肪酸全量を基準として80～100モル%であることが必要であり、好ましくは90～100モル%であり、より好ましくは100モル%である。炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合との総和が80モル%未満であると、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性とが高水準で両立されにくくなる。

【0019】本発明において用いられる炭素数5～6の直鎖脂肪酸としては、飽和脂肪酸が好ましく、具体的には、ペンタン酸、ヘキサン酸等が挙げられる。

【0020】また、本発明において用いられる炭素数5～7の分岐脂肪酸としては、飽和脂肪酸が好ましく、具体的には、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2, 3-ジメチルペンタン酸、2, 4-ジメチルペンタン酸、3, 3-ジメチルペンタン酸、3, 4-ジメチルペンタン酸、4, 4-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、1, 1, 2-トリメチルブタン酸、1, 2, 2-トリメチルブタン酸、1-エチル-1メチルブタン酸、1-エチル-2-メチルブタン酸等が挙げられる。これらの中でも、ジフルオロメタン冷媒との相溶性の面からは炭素数5～6の分岐脂肪酸が好ましく用いられる。

【0021】本発明において、炭素数5～6の直鎖脂肪酸と炭素数5～7の分岐脂肪酸とのモル比は、これらの脂肪酸が上記条件(a)及び(c)を満たす限りにおいて特に制限されないが、潤滑性の面からは好ましくは100:0～20:80、より好ましくは100:0～50:50、さらに好ましくは100:0～60:40、さらにより好ましくは100:0～70:30であり；加水分解安定性の面からは好ましくは80:20～0:100、より好ましくは50:50～0:100、さらに好ましくは40:60～0:100、さらにより好ましくは30:70～0:100であり；潤滑性と加水分解安定性との双方をバランスよく満たすという面からは好ましくは80:20～20:80、より好ましくは70:30～30:70、さらに好ましくは60:40～40:60である。

【0022】また、本発明において用いられる炭素数8～9の分岐脂肪酸としては、飽和脂肪酸が好ましく、具体的には、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、3, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 4-ジメチルヘキサン酸、3, 4-ジメチルヘキサン酸、4, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2-プロピルヘプタン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルオクタン酸、2-エチル-2, 3, 3-トリメチル酪酸、2, 2, 4-テトラメチルヘプタン酸、2, 2, 3, 4-テトラメチルヘプタン酸、2, 2-ジイソプロピルプロピオン酸等が挙げられる。これらの中でも、相溶性の面からは2個以上の分岐を有する脂肪酸がより好ましく用いられる。

【0023】また、上記条件(c)において、炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合との総和が脂肪酸全量を基準として100モル%ではない場合、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸は炭素数5～6の直鎖脂肪酸及び炭素数5～9の分岐脂肪酸以外の脂肪酸（以下、「その他の脂肪酸」という）を含むものであるが、このようなその他の脂肪酸としては、具体的には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、2-メチルプロピオン酸等の炭素数2～4の脂肪酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸等の炭素数7～9の直鎖脂肪酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸等の炭素数10～20の脂肪酸等が挙げられる。

【0024】本発明においては、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸が上記条件(a)～

(c)の全てを満たす限り、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルの分子構造が単一であってもよく、また、分子構造の異なるエステルの2種以上の混合物であってよい。

【0025】ペンタエリスリトール脂肪酸エステルの分子構造が単一である場合、すなわちペンタエリスリトール脂肪酸エステルが1種のエステル分子のみによって構成される場合、当然のことながら当該エステル分子はその分子構造において上記(A)～(C)を満たしていかなければならない。一方、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルが分子構造の異なるエステルの2種以上の混合物である場合には、個々の分子については必ずしも上記条件(a)～(c)を満たしている必要はなく、冷凍機油中に含まれるペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸全体として上記条件(a)～(c)を満たしていればよい。

【0026】上記した通り、本発明にかかるペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、炭素数5～6の直鎖脂肪酸及び／又は炭素数5～7の分岐脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸とを必須構成成分とし、必要に応じてその他の脂肪酸成分を含有するものであるが、当該ペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、脂肪酸成分として、カルボニル炭素と隣接する炭素原子（ $\alpha$ 位炭素原子）が四級炭素でない脂肪酸のみを含有することが好ましい。ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸中に、 $\alpha$ 位炭素原子が四級炭素である脂肪酸が含まれる場合には、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が不十分となる傾向にある。

【0027】本発明にかかるペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸の好ましい組み合わせとしては、ペンタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルブタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；3-メチルブタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルペンタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-エチルブタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-エチル-2, 3, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；3-メチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルペンタン酸と2-エチルヘキサン酸；2-エチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸と3,

5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる2種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる2種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸の中から選ばれる3種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる3種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる3種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる4種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる4種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、

10 50

一メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；等が挙げられる。なお、上記の脂肪酸の組み合わせにおいて、各脂肪酸の構成比は上記条件(a)～(c)を満たすものであることは言うまでもない。

【0028】上記の構成を有するペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油において主として基油として用いられる。ここで、本発明においては、上記のペンタエリスリトール脂肪酸エステルのみを基油として単独で用いてもよく（すなわち、本発明にかかるペンタエリスリトール脂肪酸エステルの含有量が100質量%）、また、本発明の冷凍機油が有する優れた特性を損なわない限りにおいて、上記ペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステル、コンプレックスエステル、脂環式ジカルボン酸エステル等のエステルや、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル等の酸素を含有する合成油（以下、「その他の含酸素合成油」という）を併用してもよい。これらの中でも特に好ましいのは、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルである。

【0029】本発明において用いられるペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジベンタエリスリトール等の多価アルコールと脂肪酸とのエステルが挙げられ、特に好ましいものは、ネオペンチルグリコールと脂肪酸とのエステルである。このようなエステルとしては、具体的には例えば、ネオペンチルグリコールジ3, 5, 5-トリメチルヘキサネット、ネオペンチルグリコールジ2-エチルヘキサネット、ネオペンチルグリコールジ2-メチルヘキサネット、ネオペンチルグリコールジ2-エチルペンタネット、ネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサン酸・2-エチルペンタン酸混合脂肪酸とのエステル、ネオペンチルグリコールと3-メチルヘキサン酸・5-メチルヘキサン酸混合脂肪酸とのエステル、ネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサン酸・2-エチルヘキサン酸混合脂肪酸とのエステル、ネオペンチルグリコールと3, 5-ジメチルヘ

キサン酸・4, 5-ジメチルヘキサン酸・3, 4-ジメチルヘキサン酸混合脂肪酸とのエステル、ネオペンチルグリコールジペンタネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルブタネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルペンタネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルブタネート、ネオペンチルグリコールジ3-メチルブタネート等が挙げられる。

【0030】本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油が上記その他の含酸素合成油を含有する場合、その他の含酸素合成油の含有量は冷凍機油全量基準で50質量%以下であることが必要であり、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。その他の含酸素合成油の含有量が前記上限値を超えると、ジフルオロメタン冷媒との相溶性と潤滑性とが高水準で両立されにくくなる。

【0031】本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル及び必要に応じてその他の酸素を含有する合成油を含有するものであり、主にこれらを基油として用いる。本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、添加剤未添加の状態（すなわち基油100質量%）でも好適に用いることができるが、必要に応じて後述する各種添加剤を配合した態様で使用することもできる。

【0032】本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エ斯特ル、酸性リン酸エ斯特ル、酸性リン酸エ斯特ルのアミン塩、塩素化リン酸エ斯特ル、亜リン酸エ斯特ル及びチオリン酸エ斯特ルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエ斯特ルあるいはその誘導体である。

【0033】本発明で用いられるリン酸エ斯特ルとしては、トリブチルホスフェート、トリベンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリベンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレインホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリニルジフェニルホスフェート等；酸性リン酸エ斯特ルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェー

ト、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノペトラデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジベンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジベンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等；酸性リン酸エ斯特ルのアミン塩としては、上記の酸性リン酸エ斯特ルと、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシリジアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンと、の塩等；塩素化リン酸エ斯特ルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ(クロロアルキル)〕ホスフェート等；亜リン酸エ斯特ルとしては、ジブチルホスファイト、ジベンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシリホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレインホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等；チオリン酸エ斯特ルとしては、トリブチルfosfオロチオネート、トリベンチルfosfオロチオネート、トリヘキシリfosfオロチオネート、トリヘプチルfosfオロチオネート、トリオクチルfosfオロチオネート、トリノニルfosfオロチオネート、トリウンデシルfosfオロチオネー

ト、トリドデシルフォスフォロチオネート、トリトリデシルフォスフォロチオネート、トリテトラデシルフォスフォロチオネート、トリベンタデシルフォスフォロチオネート、トリヘキサデシルフォスフォロチオネート、トリヘプタデシルフォスフォロチオネート、トリオクタデシルフォスフォロチオネート、トリオレイルフォスフォロチオネート、トリフェニルfosフォロチオネート、トリクレジルfosフォロチオネート、トリキシレニルfosフォロチオネート、クレジルジフェニルfosフォロチオネート、キシレニルジフェニルfosフォロチオネート、トリス(ナーブロピルフェニル)fosフォロチオネート、トリス(イソブロピルフェニル)fosフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)fosフォロチオネート、トリス(イソブチルフェニル)fosフォロチオネート、トリス(s-ブチルフェニル)fosフォロチオネート、トリス(t-ブチルフェニル)fosフォロチオネート等が挙げられる。本発明においては、これらのリン化合物のうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0034】本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油における上記リン化合物の含有量は、本発明にかかるペンタエリスリトル脂肪酸エステルの含有量が冷凍機油全量を基準として50質量%以上である限りにおいて特に制限されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは0.01~5.0質量%であり、より好ましくは0.02~3.0質量%である。

【0035】また、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油においては、下記(i)~(viii)：

- (i) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (ii) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (iii) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (iv) アリルオキシラン化合物
- (v) アルキルオキシラン化合物
- (vi) 脂環式エポキシ化合物
- (vii) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (viii) エポキシ化植物油

からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。これらのエポキシ化合物を用いると、冷凍機油の熱・加水分解安定性が向上とともに、ジフルオロメタン冷媒存在下でのより高い潤滑性が得られる傾向にある。

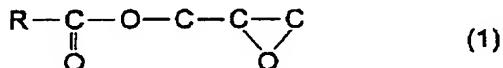
【0036】(i) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1~13のアルキル基を1~3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4~10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-

ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

【0037】(ii) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトルテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が例示できる。

【0038】(iii) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(1)：

【化1】



[式(1)中、Rは炭素数1~18の炭化水素基を表す]で表される化合物が挙げられる。

【0039】上記一般式(1)においてRで表される炭化水素基としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数7~18のアリールアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数5~15のアルキル基、炭素数2~15のアルケニル基、フェニル基及び炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

【0040】このようなグリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

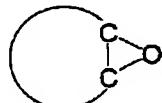
【0041】(iv) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレン等が例示できる。

【0042】(v) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-

エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサン等が例示できる。

【0043】(vi) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(2)：

【化2】



(2)

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【0044】このような脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビクロ[4. 1. 0]ヘプト-3-イル)-1-スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3' - [7]オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン等が例示できる。

【0045】(vii) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と炭素数1~8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチルエステル、ヘキシルエステル、ベンジルエステル、シクロヘキシルエステル、メトキシエチルエステル、オクチルエステル、フェニルエステル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0046】(viii) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

【0047】これらのエポキシ化合物の中でも、熱・加水分解安定性をより向上させることができることから、フェニルグリジルエーテル型エポキシ化合物、グリジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0048】本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油 50

におけるエポキシ化合物の含有量は、本発明にかかるペントエリスリトール脂肪酸エステルの含有量が冷凍機油全量を基準として50質量%以上である限りにおいて特に制限されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは0.1~5.0質量%であり、より好ましくは0.2~2.0質量%である。なお、本発明においては、上記のエポキシ化合物のうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0049】さらに、本発明における冷凍機油に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤；フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、N, N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤；ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤；塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤；脂肪酸等の油性剤；シリコーン系化合物等の消泡剤；ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤；粘度指数向上剤；流動点降下剤；清浄分散剤等の添加剤のうちの1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせて配合することも可能である。本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油におけるこれらの添加剤の含有量の総和は、本発明にかかるペントエリスリトール脂肪酸エステルの含有量が冷凍機油全量を基準として50質量%以上である限りにおいて特に制限されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下である。

【0050】上記の構成を有する本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油においては、40°Cにおける動粘度が40~80mm<sup>2</sup>/sの範囲内であることが必要である。40°Cにおける動粘度が40°C未満であると、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が不十分となる。そして、同様の理由により、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の40°Cにおける動粘度は45mm<sup>2</sup>/s以上であることが好ましく、50mm<sup>2</sup>/s以上であることがより好ましい。他方、40°Cにおける動粘度が80mm<sup>2</sup>/sを超えると、ジフルオロメタン冷媒との相溶性が不十分となる。そして、同様の理由により、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の40°Cにおける動粘度は78mm<sup>2</sup>/s以下であることが好ましく、75mm<sup>2</sup>/s以下であることがより好ましい。

【0051】また、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは1.0×10<sup>11</sup>Ω·cm以上であり、より好ましくは1.0×10<sup>12</sup>Ω·cm以上であり、最も好ましくは1.0×10<sup>13</sup>Ω·cm以上である。体積抵抗率が前記下限値未満であると、特に密閉型冷凍機に用いた場合に電気絶縁性が不十分となる傾向にある。なお、本発明にかかる体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定される25°Cでの体積抵

抗率 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] をいう。

【0052】さらに、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは200 ppm以下であり、より好ましくは100 ppm以下であり、最も好ましくは50 ppm以下である。水分含有量が前記上限値を超えると、特に密閉型冷凍機に用いた場合に冷凍機油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性が不十分となる傾向にある。

【0053】さらにまた、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の全酸価は特に限定されないが、好ましくは0.1 mg KOH/g以下であり、より好ましくは0.05 mg KOH/g以下である。全酸価が前記上限値を超えると、冷凍機本体や冷媒循環システムの配管等に用いられている金属が腐食しやすくなる傾向にある。なお、本発明にかかる全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油一中和価試験方法」に準拠して測定される値 [mg KOH/g] をいう。

【0054】さらにまた、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油中に含まれる灰分の含有量は特に限定されないが、好ましくは100 ppm以下であり、より好ましくは50 ppm以下である。灰分の含有量が前記上限値を超えると、冷凍機油の熱・加水分解安定性が不十分となりスラッジ等の発生を十分に抑制することができなくなる傾向にある。なお、本発明にかかる灰分の含有量とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定される値 [ppm] をいう。

【0055】本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合に十分に高い潤滑性と十分に高い相溶性とを示すものであり、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機用の冷凍機油として幅広く使用することができる。本発明の冷凍機油が使用される冷凍機としては、具体的には、ルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられるが、中でも、密閉型圧縮機を有する冷凍機において特に好ましく用いられる。また、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能である。なお、これらの冷凍機において、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、後述するように、ジフルオロメタン冷媒と混合された冷凍機用流体組成物として用いられる。

【0056】すなわち、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有することを特徴とするものである。ここで、本発明の冷凍機用流体組成物中の冷凍機油とジフルオロメタン冷媒との配合比は特に制限されないが、冷凍機油の配合量は、通常、ジフルオロメタン100重量部に対して1~1000重量部であり、好ま

しくは2~800重量部である。

【0057】なお、本発明の冷凍機用流体組成物においては、従来の冷凍機油を用いた場合には得られなかつた十分に高い潤滑性と十分に高い相溶性とを両立することができるという点で、冷媒成分としてジフルオロメタン冷媒のみを含有する場合に最もその有用性が発揮されるが、ジフルオロメタン冷媒以外のHFC冷媒、、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素や炭化水素等の自然系冷媒を含有してもよい。

【0058】本発明において用いられるジフルオロメタン冷媒以外のHFC冷媒としては、炭素数1~3、好ましくは1~2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、トリフルオロメタン(HFC-23)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)等のHFC冷媒、又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0059】ジフルオロメタン冷媒(HFC-32)と他のHFC冷媒との混合冷媒としては、具体的には例えば、HFC-134a/HFC-32=60~80質量% / 40~20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40~70質量% / 60~30質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量% / 30質量% / 10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40~70質量% / 15~35質量% / 5~40質量%の混合物、等が好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70 / 30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=60 / 40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50 / 50質量%の混合物(R410A)；HFC-32/HFC-125=45 / 55質量%の混合物(R410B)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30 / 10 / 60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23 / 25 / 52質量%の混合物(R407C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25 / 15 / 60質量%の混合物(R407E)；等が挙げられる。これらの中でも、R410A、R410Bを冷媒として用いた場合に、本発明の冷凍機用流体組成物の有用性がより発揮される。

【0060】また、自然系冷媒としては二酸化炭素や炭化水素等が挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、25°C、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1~5、好ましくは1~4のアルカン、シクロアルカン、アルケン又はこれらの混合物で

ある。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン（*i*-ブタン）、シクロブタン、メチルシクロプロパン又はこれらの2種以上の混合物等があげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が好ましい。

**【0061】**本発明の冷凍機用流体組成物がジフルオロメタン冷媒以外の冷媒を含有する場合、ジフルオロメタン冷媒以外の冷媒の含有量は、冷媒全量を基準として70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。ジフルオロメタン冷媒以外の冷媒の含有量が前記上限値を超えると、地球温暖化係数が増加するとともに冷凍効率が低下する傾向にある。  
10

**【0062】**また、本発明の冷凍機用流体組成物において、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油と冷媒（ジフルオロメタン冷媒とその他の冷媒との合計）との配合割合は特に制限されないが、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の含有量は、冷媒100重量部に対して1～500重量部であることが好ましく、2～400重量部であることがより好ましい。  
20

**【0063】**本発明の冷凍機用流体組成物は、前述の通り様々なジフルオロメタン冷媒用冷凍機に好適に用いることが可能であるが、その冷凍機が備える冷媒循環サイクルの代表的な構成としては、圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器、並びに必要に応じて乾燥器を具備するものが例示される。

**【0064】**圧縮機としては、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モーターに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モーターに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式の圧縮機、等が例示される。  
30

**【0065】**モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点50°C以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度120°C以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（A I / E I）、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（A I / P E）等が挙げられる。  
40

**【0066】**乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径3.3オングストローム以下、25°Cの炭酸ガス分圧250mmHgにおける炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下であるケイ酸、アルミニウムアルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和（株）製の商品名XH-9、XH-10、XH-11、XH-600等が挙げられる。

**【0067】**  
**【実施例】**以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

**【0068】実施例1～9及び比較例1～10**  
実施例1～9及び比較例1～10においては、それぞれ以下に示す基油1～13及び添加剤1～4を表1又は表2に示す組成となるように配合して試料油を調製した。得られた試料油の性状（40°C及び100°Cにおける動粘度、全酸価）を表1及び表2に示す。また、実施例1～9及び比較例1～7、10の試料油については、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における、炭素数5～6の直鎖脂肪酸の割合と炭素数5～7の分岐脂肪酸の割合との総和、並びに炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合を表1及び表2に併せて示す。

#### 【0069】（基油）

基油1：ペンタエリスリトールとn-ペンタン酸とのテトラエステル  
基油2：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（n-ヘプタン酸23モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸77モル%）とのテトラエステル  
基油3：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（2-エチルヘキサン酸50モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸50モル%）とのテトラエステル  
基油4：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（n-ペンタン酸40モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸60モル%）とのテトラエステル  
基油5：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（n-ペンタン酸25モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸75モル%）とのテトラエステル  
基油6：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（2-メチルヘキサン酸50モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸50モル%）とのテトラエステル  
基油7：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（2

一メチルヘキサン酸70モル%、2-エチルペンタン酸30モル%)とのテトラエステル

基油8：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物(2-メチルヘキサン酸53モル%、2-エチルペンタン酸22モル%、2-エチルヘキサン酸25モル%)とのテトラエステル

基油9：ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸とのテトラエステル

基油10：ペンタエリスリトールと3,5,5-トリメチルヘキサン酸とのテトラエステル。

基油11：ネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸のジエステル

基油12：トリメチロールプロパンと3,5,5-トリメチルヘキサン酸とのトリエステル

基油13：ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物(n-ブタン酸25モル%、3,5,5-トリメチルヘキサン酸75モル%)とのテトラエステル。

**【0070】(添加剤)**

添加剤1：トリクレジルホスフェート

添加剤2：トリフェニルホスフォロチオネート

添加剤3：グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート

添加剤4：p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル。

**【0071】**次に、上記の各試料油について、以下に示す試験を行った。

**【0072】(冷媒との相溶性試験)** J I S - K - 2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、ジフルオロメタン冷媒18gに対して試料油を2g配合し、その混合物を30°Cから徐々に冷却して、混合物が相分離又は白濁したときの温度を測定した。実施例1～9の試料油について得られた結果を表1、比較例1～10の試料油について得られた結果を表2にそれぞれ示す。なお、表2中、「分離」とは、冷媒と試料油との混合物が30°Cで既に相分離又は白濁していたことを意味する。

**【0073】(潤滑性試験)** 密閉容器の内部に上側試験片にペーン(SKH-51)、下側試験片にディスク(F C 250 H R C 40)を用いた摩擦試験機を装着した。摩擦試験部位に試料油600gを導入し、系内を真空脱気した後、ジフルオロメタン冷媒を導入して加熱した。系の温度を100°C、冷媒圧力を1.5MPaとした後、荷重ステップ10kgf(ステップ時間2分)で段階的に荷重を100kgfまで上げて、60分間の試験後のペーンの摩耗巾及びディスクの摩耗深さを計測した。実施例1～9の試料油について得られた結果を表1、比較例1～10の試料油について得られた結果を表2にそれぞれ示す。

**【0074】**

**【表1】**

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
組成 [質量%]									
基油 1	13.0	25.0	-	-	-	12.9	-	-	-
基油 2	87.0	-	-	-	-	86.1	-	-	-
基油 3	-	75.0	-	-	-	-	-	-	-
基油 4	-	-	100	-	-	-	99.0	-	-
基油 5	-	-	-	100	-	-	-	99.5	-
基油 6	-	-	-	-	100	-	-	-	99.5
基油 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤 1	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
添加剤 2	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
添加剤 3	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
添加剤 4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
炭素数 5～6 の直鎖脂肪酸の割合と 炭素数5～7 の分岐脂肪酸の割合と の総和 [%]	18	33	40	25	50	18	40	25	50
炭素数 8～9 の分岐脂肪酸の割合 [%]	63	67	60	75	50	63	60	75	50
動粘度 [mm <sup>2</sup> /s]	40°C 100°C	56.2 7.7	44.9 6.6	56.7 7.5	67.5 8.2	60.0 8.0	55.1 7.8	56.5 7.4	66.5 8.1
全酸価 [mgKOH/g]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相分離又は白濁温度 [°C]	23	6	0	5	16	23	0	5	16
ヘーベル純度 [ $\mu\text{m}$ ]	330	350	310	320	330	220	180	290	300
ヘーベル厚純度 [ $\mu\text{m}$ ]	1.5	1.3	1.1	1.2	1.3	0.9	0.7	1.0	1.1

【表2】

【表2】

組成 [質量%]	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
	基油 1 100	-	-	-	-	-	-	40	-	-
基油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 3	-	100	-	-	-	-	60	-	-	-
基油 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油 7	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
基油 8	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
基油 9	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
基油 10	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
基油 11	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
基油 12	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
基油 13	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
添加剤 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素数 5~6 の直鎖脂肪酸の割合と 炭素数5~7 の分岐脂肪酸の割合と の総和 [モル%]	100	0	100	75	0	0	49	-	-	0
炭素数 8~9 の分岐脂肪酸の割合 [モル%]	0	100	0	25	100	100	51	-	-	75
動粘度 [mm <sup>2</sup> /s]	40°C	15.6	68.0	27.2	31.0	45.1	110.8	354	7.5	51.5
全酸価 [mgKOH/g]	100°C	3.6	8.3	4.8	5.2	6.3	11.0	5.8	2.1	7.1
相分離又は白濁温度 [°C]	<-30	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ヘンダウ耗耗率 [ $\mu\text{m}$ ]	430	320	410	390	300	340	400	510	530	470
ヘンダウ摩擦係数 [ $\mu\text{m}$ ]	2.9	1.4	2.7	2.6	1.0	1.4	2.6	3.4	3.6	3.1

【0076】表1に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油である実施例1～9の試料油は、ジフルオロメタン冷媒との相溶性及びジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が十分に高いものであることが確認された。

【0077】これに対して、表2に示すように、40°Cにおける動粘度が本発明の範囲外である比較例1、3、4、7、10の試料油、並びにペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルを使用した比較例8、9の試料油は、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が不十分であった。また、ペンタエリスリトール

40 脂肪酸エステルを構成する脂肪酸の組成が上記条件(a)～(c)の全てを満たさない比較例2、5、6の試料油は、ジフルオロメタン冷媒との相溶性が不十分であった。

#### 【0078】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油、並びにそれと用いた本発明の冷凍機用流体組成物によれば、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合であっても、十分に高い冷媒相溶性と十分に高い潤滑性とを両立することが可能となる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)